



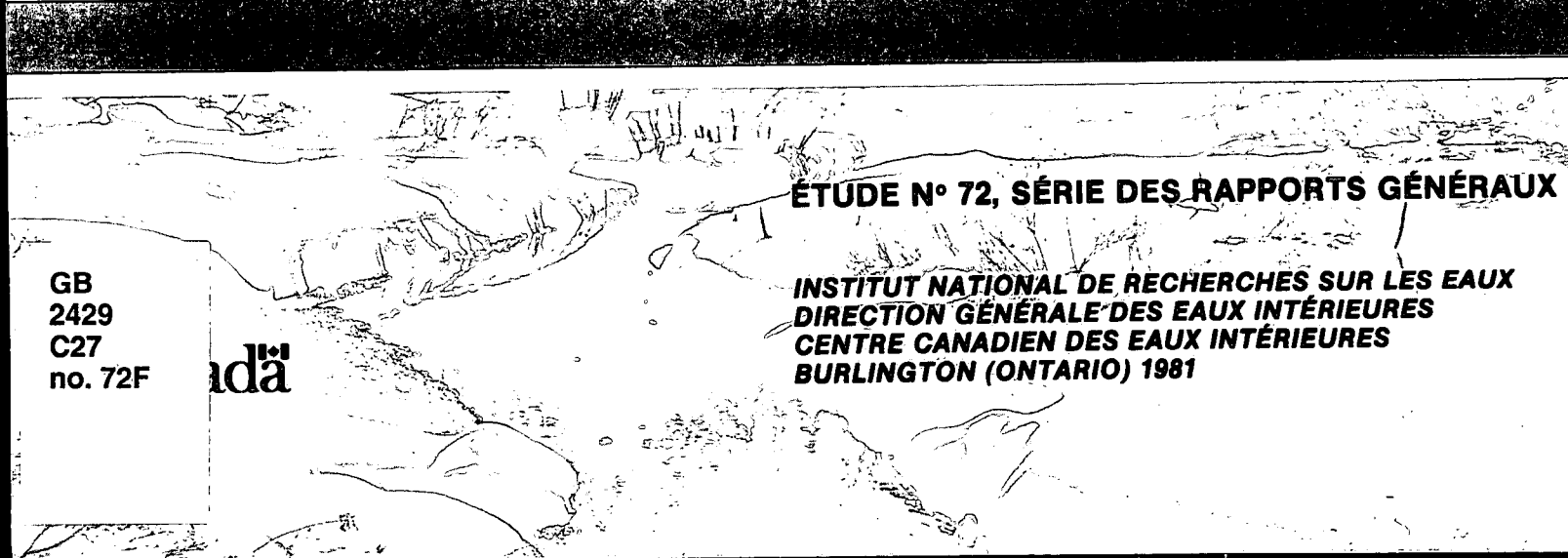
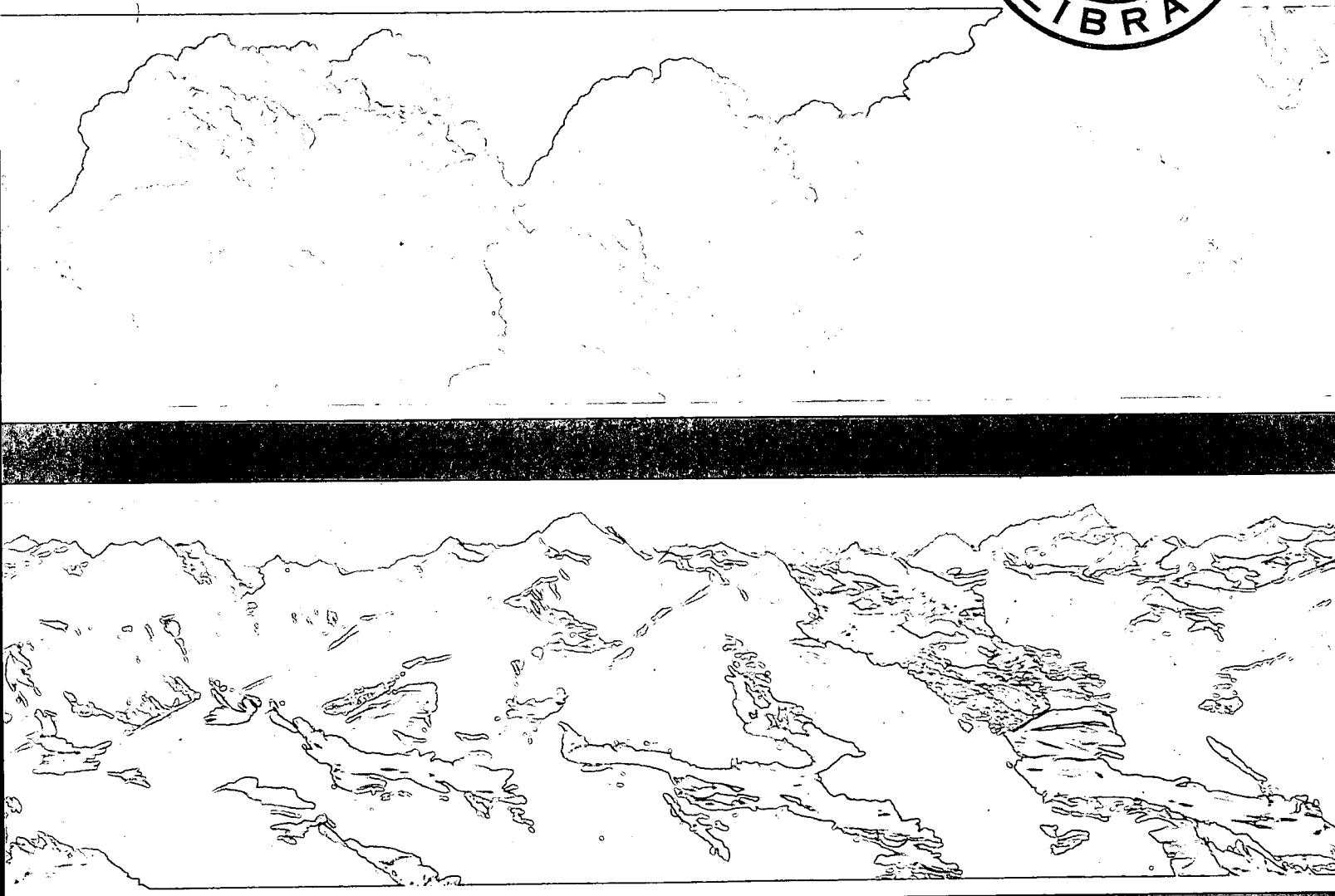
Environnement
Canada

Environment
Canada

Étude nationale interlaboratoires n° 27 de contrôle de la qualité

Les BPC dans les sédiments naturels pollués asséchés

H.B. Lee et A.S.Y. Chau



GB
2429
C27
no. 72F



ÉTUDE N° 72, SÉRIE DES RAPPORTS GÉNÉRAUX

**INSTITUT NATIONAL DE RECHERCHES SUR LES EAUX
DIRECTION GÉNÉRALE DES EAUX INTÉRIEURES
CENTRE CANADIEN DES EAUX INTÉRIEURES
BURLINGTON (ONTARIO) 1981**



Environnement
Canada

Environment
Canada

Étude nationale interlaboratoires n° 27 de contrôle de la qualité

**Les BPC dans les sédiments naturels
pollués asséchés**

H.B. Lee et A.S.Y. Chau

ÉTUDE N° 72, SÉRIE DES RAPPORTS GÉNÉRAUX

**INSTITUT NATIONAL DE RECHERCHES SUR LES EAUX
DIRECTION GÉNÉRALE DES EAUX INTÉRIEURES
CENTRE CANADIEN DES EAUX INTÉRIEURES
BURLINGTON (ONTARIO) 1981**

Canada

© Ministre des Approvisionnements et Services Canada 1983

N° de cat. En 36-508/72F

ISBN 0-662-92163-1

Table des matières

	Page
RÉSUMÉ.....	v
ABSTRACT.....	v
INTRODUCTION.....	1
PLAN D'EXPÉRIENCES.....	1
PRÉPARATION ET CARACTÉRISATION DES ÉCHANTILLONS.....	2
ÉVALUATION DES DONNÉES ET DISCUSSION.....	3
CONCLUSIONS.....	8
RECOMMANDATIONS.....	8
REMERCIEMENTS.....	8
RÉFÉRENCES.....	8
D'AUTRES PUBLICATIONS DE LA SÉRIE DES RAPPORTS GÉNÉRAUX TRAITANT DES ÉTUDES INTERLABORATOIRES.....	8
ÉTUDES INTERLABORATOIRES EN PRÉPARATION.....	9
ANNEXE. Liste des participants.....	10

Tableaux

1. Échantillons soumis pour analyse.....	1
2. Résultats de l'étude interlaboratoires n° 27.....	2
3. Pourcentage de récupération des BPC dans l'isooctane dosés directement par chromatographie de partage gaz-liquide.....	3
4. Rangs et scores des laboratoires pour l'analyse des sédiments.....	3
5. Résultats de l'analyse de l'échantillon dédoublé EC-1.....	4
6. Résultats de l'analyse de l'échantillon dédoublé EC-2.....	4
7. Pourcentage de récupération pour l'échantillon de sédiments EC-1.....	6
8. Procédés analytiques (extraction et purification).....	6
9. Procédés analytiques (appareillage et méthodes de dosage).....	7

Illustrations

Figure 1. Graphique des résultats combinés de l'analyse de l'échantillon dédoublé EC-1..	7
Figure 2. Graphique des résultats combinés de l'analyse de l'échantillon dédoublé EC-2..	7

Résumé

Le présent rapport décrit une étude interlaboratoires du dosage des biphenyles polychlorés (BPC) dans des échantillons de référence constitués de sédiments naturels pollués qu'on a fait sécher et dans des solutions d'isooctane. Les résultats ont varié fortement d'un laboratoire à l'autre. Parmi les laboratoires les plus comparables, le coefficient de variation (C.V.) moyen est de 29,0 %, ce qui est beaucoup plus grand que celui (16,2 %) de l'Étude interlaboratoires n° 25 du contrôle de la qualité, qui portait sur l'analyse de sédiments contenant des ajouts de BPC. Les résultats moins fiables de la présente étude découlent probablement des interférences et des difficultés de récupération et de dosage de mélanges de BPC.

Abstract

This report describes an interlaboratory study on the analysis of polychlorinated biphenyls (PCBs) in naturally contaminated dry sediment reference materials and in isooctane solutions. The quality of data submitted by the participants varied widely. Among the more comparable laboratories, the average interlaboratory coefficient of variation (C.V.) of the sediment samples is 29.0%. This result is significantly worse than the interlaboratory C.V. (16.2%) on sediment samples spiked with PCBs, as reported in interlaboratory quality control study No. 25. The less reliable PCB results, as found on real sediment samples, are likely due to problems in recovery, interference and quantitation of PCB mixtures.

Étude nationale interlaboratoires n° 27 de contrôle de la qualité Les BPC dans les sédiments naturels pollués asséchés

H.B. Lee et A.S.Y. Chau

INTRODUCTION

Lors des programmes interlaboratoires de contrôle de la qualité des dosages des BPC, deux types d'échantillons de sédiments sont couramment soumis pour analyse: des échantillons naturels pollués et des échantillons contenant des ajouts. Les échantillons naturels seraient préférables parce qu'on peut ainsi juger de la performance analytique des laboratoires dans des cas concrets, mais on se heurte aux difficultés suivantes:

- (1) la concentration réelle des polluants n'est pas connue, ce qui ne permet pas de vérifier l'exactitude des résultats;
- (2) souvent, l'homogénéité et la stabilité des échantillons ne sont pas absolument certaines; et
- (3) il n'y a pas assez d'échantillons pour faire un contrôle de la qualité à long terme.

Dans une publication récente (Chau et Lee, 1980), les auteurs ont décrit la préparation de grandes quantités de sédiments naturels pollués par les BPC, homogénéisés et séchés, et l'homogénéité de près de 5000 sous-échantillons de 25 à 30 g chacun a été vérifiée par des dosages répétés (plus de 100) de la teneur en BPC.

On présente ici en résumé les résultats de la première étude de contrôle de la qualité qu'on a effectué en se servant de ces sous-échantillons. C'est seulement en se fondant sur ces résultats qu'on peut juger de la performance analytique des laboratoires participants dans des cas concrets.

PLAN D'EXPÉRIENCES

On présente au tableau 1 la liste des échantillons soumis pour analyse dans la présente étude. Deux échantillons de sédiments naturels lyophilisés (identifiés EC-1 et EC-2 pour les dossiers des auteurs) ont été dédoublés à l'insu des participants. Les échantillons n°s 1 et 4 étaient

des sous-échantillons identiques de EC-1, et les échantillons identiques n°s 2 et 3 étaient des sous-échantillons de EC-2. De plus, on a envoyé deux ampoules contenant chacune un mélange de BPC pouvant être analysé directement par chromatographie de partage gaz-liquide (CGL). Le mélange A provenait d'extraits réunis (et purifiés selon la méthode habituelle) recueillis lors des essais d'homogénéité effectués au laboratoire sur les sous-échantillons de EC-1; la dilution était de 1:3, c.-à-d. 1 g de sédiment a été extrait et dilué à 3 mL. Le mélange B contenait les Aroclors 1242, 1254 et 1260 en parties égales, la concentration totale étant de 600 pg/ μ L. Ce plan d'expériences a été tenu secret pour éviter les biais. De plus, on n'a pas indiqué quels Aroclors étaient présents dans les sédiments et les ampoules, et on a demandé aux participants de choisir leurs propres étalons pour le dosage.

Tableau 1. Échantillons soumis pour analyse (Étude interlaboratoire n° 27; les BPC dans les sédiments naturels pollués asséchés)

Échantillon	Code interne	Concentration expérimentale en BPC	Type d'échantillon
1	EC-1	—	échantillon de référence (sédiment asséché)
2	EC-2	—	échantillon de référence (sédiment asséché)
3	EC-2	—	échantillon de référence (sédiment asséché)
4	EC-1	—	échantillon de référence (sédiment asséché)
A	—	1/3 de EC-1	extrait de sédiment dans l'isooctane, après purification
B	—	600 pg/ μ L	mélange d'Aroclors dans l'isooctane*

* L'ampule B se compose d'un mélange 1:1:1 des Aroclors 1242, 1254 et 1260; sa concentration totale en BPC est de 600 pg/ μ L.

Grâce à ce plan, il a été possible de:

- (1) comparer les étalons de BPC des différents laboratoires,
- (2) connaître la précision intralaboratoire pour le dosage de BPC dans les sédiments, et
- (3) calculer le pourcentage de récupération des BPC dans les sédiments naturels.

On a fait parvenir des questionnaires et des échantillons à 25 laboratoires en avril 1980, et la plupart des réponses et des résultats ont été retournés avant le mois d'août de la même année.

PRÉPARATION ET CARACTÉRISATION DES ÉCHANTILLONS

Pour préparer l'échantillon de référence EC-1, on s'est servi de sédiments provenant d'une décharge située dans la baie d'Hamilton, en Ontario. L'échantillon de référence EC-2 se composant d'un mélange de sédiments provenant de la baie d'Hamilton du lac Ontario.

Les sédiments ont été gardés congelés durant une semaine à une température de -20°C . On les a ensuite décongelés à la température normale pour en éliminer l'excès d'eau avant de les lyophiliser. Ils ont ensuite été broyés, tamisés et mélangés dans un grand mélangeur, et

enfin subdivisés dans de petites bouteilles (pour de plus amples détails, voir Chau et Lee [1980]).

On a préalablement vérifié l'homogénéité du tout-venant des sédiments, par dosages répétés ($n = 5$) des BPC dans six échantillons représentatifs prélevés dans le mélangeur. Les résultats ont été analysés selon une technique d'analyse bidimensionnelle de la variance (ANOVA). Pour vérifier l'homogénéité des sous-échantillons, on en a prélevé au hasard un sur cinquante dans lequel on a dosé les BPC, et on a fait le traitement statistique des données. En tout, 97 sous-échantillons ont été analysés.

On procédait régulièrement à l'analyse des échantillons EC-1 et EC-2 en cas de décomposition possible pendant la période de stockage. Dans l'espace d'un an, on n'a observé aucune décomposition de ces deux sédiments de référence.

Du point de vue qualitatif, les sédiments EC-1 et EC-2 étaient tous deux des argiles lourdes, riches en substances humiques. D'après les analyses faites au laboratoire, l'échantillon EC-1 contenait des composants de BPC ressemblant à un mélange 2:2:1 des Aroclors 1248, 1254 et 1260; il y avait aussi des quantités décelables d'hexachlorobenzène et de p,p'-DDE dans cet échantillon. Par contre, l'échantillon EC-2 se composait d'un mélange plus complexe des Aroclors mentionnés ci-dessus ainsi que du p,p'-DDE, du Mirex et des dérivés chlorés du benzène.

Tableau 2. Résultats de l'étude interlaboratoires n° 27

Numéro du laboratoire	Échantillon n° 1 ($\mu\text{g/g}$)	Échantillon n° 2 ($\mu\text{g/g}$)	Échantillon n° 3 ($\mu\text{g/g}$)	Échantillon n° 4 ($\mu\text{g/g}$)	Ampoule A (pg/ μL)	Ampoule B (pg/ μL)
1	0,652*	0,535*	0,468*	0,803*	303*	203*
	1,956†	1,605†	1,404†	2,409†	909†	609†
2	0,25*	0,33*	0,45*	0,33*	740*	590*
	1,55‡	0,86‡	0,71‡	1,49‡	—	—
4	2,4	1,4	1,6	3,0	1035	720
8	1,93	3,35	3,26	1,99	864	534
10	1,4	1,5	1,3	1,7	780	530
14	1,63	1,07	1,06	1,71	667	514
17	2,19	1,43	1,46	2,16	712	619
31	3,408	3,784	1,470	3,158	706	494
43	0,04	0,22	0,02	0,10	290	240
44	2,28	0,647	0,674	2,47	768	473
53	0,560	1,443	1,407	1,736	762	605
69	1,85	1,45	2,01	1,59	1700	1440
71	0,96	0,94	0,76	1,28	990	620
104	0,337	0,146	0,150	0,326	301	300
105	3,01	1,25	1,17	2,09	553	559

* Premiers résultats soumis.

† Résultats révisés à la suite d'une erreur de calcul.

‡ Résultats révisés après l'analyse d'une deuxième série d'échantillons.

ÉVALUATION DES DONNÉES ET DISCUSSION

Les données brutes soumises par les participants sont résumées au tableau 2, et, au tableau 3, on présente les résultats de l'analyse d'un mélange d'étalons de BPC (ampoule B) dans l'isooctane faite directement par CGL. Dans ce dernier cas, même sous des conditions analytiques idéales, les résultats varient grandement (de 240 à 1440 pg/ μ L). Une fois les valeurs aberrantes rejetées, la moyenne des résultats est de 572,3 pg/ μ L, ce qui correspond à une récupération moyenne de 95,4 %, la concentration théorique étant de 600 pg/ μ L. Ces résultats interlaboratoires, ainsi que ceux de deux études antérieures (Lee et Chau, 1981; Aspila, 1980), ont confirmé que les solutions-étalons préparées par ce laboratoire avaient bien cette concentration, et ont indiqué aussi que les étalons employés par les laboratoires participants sont comparables pour la plupart. Le coefficient de variation (C.V.) interlaboratoires pour l'ampoule B (12 %) est semblable à celui qui a été calculé pour le même type d'échantillon dans une étude précédente (Lee et Chau, 1981). Les laboratoires nos 43, 69 et 104 ont donné des valeurs qui différaient de plus de 30 % de la valeur théorique ou de la valeur moyenne, et, pour obtenir des meilleurs résultats, ils devraient vérifier à nouveau leurs étalons de BPC pour s'assurer que les concentrations inscrites sur leurs contenants sont correctes.

On donne en résumé au tableau 4 les rangs que se sont mérités les laboratoires pour leurs résultats d'analyse des sédiments. Pour chaque échantillon, le premier rang correspond au résultat le plus élevé, le deuxième, au prochain, etc. Le score de chaque laboratoire pour l'ensemble des quatre échantillons est inscrit dans la dernière colonne. Pour 15 participants et quatre échantillons, les scores admissibles sont compris entre 9 et 55 (Youden et Steiner, 1975).

Comme les laboratoires nos 31, 43 et 104 ont des scores en dehors de ces limites, on en conclut qu'une forte erreur systématique existe chez chacun d'entre eux. Le score de 7 enregistré par le laboratoire n° 31 indique que ses résultats sont régulièrement élevés, tandis que les scores de

Tableau 3. Pourcentage de récupération des BPC dans l'isooctane (ampoule B) dosés directement par chromatographie de partage gaz-liquide

Numéro du laboratoire	Teneur en BPC signalée (pg/ μ L)	% de récupération
1	609	101,5
2	590	98,3
4	720	120,0
8	534	89,0
10	530	88,3
14	514	85,7
17	619	103,2
31	494	82,3
43	240 R	40,0 R
44	473	78,8
53	605	100,9
69	1440 R	240,0 R
71	620	103,3
104	300 R	50,0 R
105	559	93,2
Teneur théorique (pg/ μ L)	600	
Variation (pg/ μ L)	240-1400	40,0-240,0
Moyenne (pg/ μ L) (n=12)*	572,3	95,4
Écart type (pg/ μ L)	68,6	11,4
Coefficient de variation (%)	12,0	12,0

*Calculée après rejet des valeurs aberrantes (R).

Tableau 4. Rangs et scores des laboratoires pour l'analyse des sédiments

Numéro du laboratoire	Échantillon n° 1	Échantillon n° 2	Échantillon n° 3	Échantillon n° 4	Score total
1	6	3	7	4	20
2	10	12	12	12	46
4	3	8	3	2	16
8	7	2	1	7	17
10	11	4	8	10	33
14	9	10	10	9	38
17	5	7	5	5	22
31	1	1	4	1	7
43	15	14	15	15	59
44	4	13	13	3	33
53	13	6	6	8	33
69	8	5	2	11	26
71	12	11	11	13	47
104	14	15	14	14	57
105	2	9	9	6	26

Tableau 5. Résultats de l'analyse de l'échantillon dédoublé EC-1 (échantillons n^{os} 1 et 4)

Numéro du laboratoire	Résultats ($\mu\text{g/g}$)	Moyenne intralaboratoire \pm écart type ($\mu\text{g/g}$)	Coefficient de variation intralaboratoire (%)
1	1,956; 2,409	2,183 \pm 0,320	14,7
2	1,55; 1,49	1,52 \pm 0,042	2,8
4	2,4; 3,0	2,7 \pm 0,424	15,7
8	1,93; 1,99	1,96 \pm 0,042	2,2
10	1,4; 1,7	1,55 \pm 0,212	13,7
14	1,63; 1,71	1,67 \pm 0,057	3,4
17	2,19; 2,16	2,175 \pm 0,021	1,0
31	3,408; 3,158	3,283 \pm 0,177	5,4
43	0,04 R; 0,10 R	0,07 \pm 0,042	60,6
44	2,28; 2,47	2,375 \pm 0,134	5,7
53	0,56 R; 1,736	1,148 \pm 0,832	72,4
69	1,85; 1,59	1,72 \pm 0,084	10,7
71	0,96; 1,28	1,12 \pm 0,226	20,2
104	0,337 R; 0,326 R	0,332 \pm 0,008	2,4
105	3,01; 2,09	2,55 \pm 0,051	25,5
Variation ($\mu\text{g/g}$)	0,04-3,408		
Moyenne interlaboratoires ($\mu\text{g/g}$) (n = 25)*	2,054		
Écart type interlaboratoires ($\mu\text{g/g}$)	0,611		
Coefficient de variation interlaboratoires (%)	29,8		

* Calculée après rejet des valeurs aberrantes (R).

Tableau 6. Résultats de l'analyse de l'échantillon dédoublé EC-2 (échantillons n^{os} 2 et 3)

Numéro du laboratoire	Résultats ($\mu\text{g/g}$)	Moyenne intralaboratoire \pm écart type ($\mu\text{g/g}$)	Coefficient de variation intralaboratoire (%)
1	1,605; 1,404	1,505 \pm 0,142	9,5
2	0,86; 0,71	0,785 \pm 0,106	13,5
4	1,4; 1,6	1,5 \pm 0,141	9,4
8	3,35 R; 3,26 R	3,305 \pm 0,064	1,9
10	1,5; 1,3	1,4 \pm 0,141	10,1
14	1,07; 10,6	1,065 \pm 0,007	0,7
17	1,43; 1,46	1,445 \pm 0,021	1,5
31	3,784 R; 1,470	2,627 \pm 1,636	62,3
43	0,22 R; 0,02 R	0,12 \pm 0,141	118,0
44	0,647; 0,674	0,661 \pm 0,019	2,9
53	1,443; 1,407	1,425 \pm 0,026	1,8
69	1,45; 2,01	1,73 \pm 0,396	22,9
71	0,94; 0,76	0,85 \pm 0,127	15,0
104	0,146 R; 0,150 R	0,148 \pm 0,003	1,9
105	1,25; 1,17	1,21 \pm 0,057	4,7
Variation ($\mu\text{g/g}$)	0,02-3,784		
Moyenne interlaboratoires ($\mu\text{g/g}$) (n = 23)*	1,244		
Écart type interlaboratoires ($\mu\text{g/g}$)	0,351		
Coefficient de variation interlaboratoires (%)	28,2		

* Calculée après rejet des valeurs aberrantes.

59 et 57, respectivement, des laboratoires n^{os} 43 et 104 montrent que leurs résultats sont uniformément bas. En conséquence, la plupart des résultats des analyses de sédiments fournis par ces trois participants ont été rejetés lors de l'analyse statistique.

Les tableaux 5 et 6 résument les résultats des analyses effectuées sur les échantillons de référence dédoublés EC-1 et EC-2, respectivement. Un examen rapide permet de voir que ces résultats varient beaucoup, les valeurs fluctuant entre 0,04 et 3,408 µg/g pour EC-1, et entre 0,02 et 3,784 µg/g pour EC-2. Si on rejette les valeurs aberrantes, un facteur approximatif de 3 à 3,5 caractérise cette variation. La moyenne interlaboratoires (après ce rejet) pour EC-1 est de 2,054 µg/g (n = 25), le coefficient de variation (C.V.) correspondant étant de 29,8 %; pour EC-2, la moyenne est de 1,244 µg/g (n = 23), le C.V. étant de 28,2 %. Fait à remarquer, dans le cas des sédiments naturels, la précision interlaboratoires est moins bonne que celle obtenue lors de l'étude interlaboratoires n^o 25 de contrôle de la qualité, qui a porté sur les sédiments contenant des ajouts de BPC (Lee et Chau, 1981). La précision interlaboratoires plus faible des résultats des dosages de sédiments naturels s'explique probablement par les raisons suivantes:

- 1) Le mélange de BPC contenu dans les échantillons de sédiments naturels était inconnu et plus complexe. Si, en examinant les résultats de l'analyse des ampoules A et B, on compare seulement les données qui résultent de l'analyse quantitative (voir les discussions ci-après et le tableau 7), on trouve que la précision est meilleure dans le cas des étalons de BPC que pour les échantillons naturels.
- 2) La récupération des BPC dans les sédiments naturels varie fortement, les plus faibles pourcentages étant d'environ 35, et les plus élevés dépassant 150 (voir les discussions ci-après et le tableau 7).
- 3) Des substances présentes dans les sédiments comme le soufre et ses dérivés, les dérivés chlorés du benzène et quelques pesticides organiques chlorés modifient les résultats des analyses à divers degrés.

La présence du soufre et de ses dérivés organiques a gêné quelques participants au cours de l'analyse des échantillons EC-1 et EC-2. Dans plusieurs cas, le soufre n'a pas été complètement éliminé de l'extrait. Cette interférence peut modifier les résultats de deux façons. Si on s'en aperçoit et qu'on ne tient pas compte des pics de BPC compris sous le pic de soufre qui dépasse l'échelle, les résultats sont trop bas; si on confond le pic de soufre avec un pic de BPC, les

résultats sont trop élevés. Mis à part le soufre, seulement de faibles quantités d'hexachlorobenzène et de p,p'-DDE étaient présentes dans l'extrait de l'échantillon EC-1, ce qui n'aurait pas gêné les résultats de façon significative même si ces composés avaient été comptés comme des BPC. Par contre, d'après des analyses effectuées aux laboratoires du CCEI, l'échantillon EC-2 contenait un certain nombre de dérivés chlorés du benzène dont les pics apparaissent au début du chromatogramme. On a confirmé leur identité par CGL en employant des colonnes garnies et des colonnes capillaires de polarités très différentes (par exemple, une SP-2100 et une Carbowax 20M). Au moins un des participants (le laboratoire n^o 8) a calculé tous ces premiers pics, ou quelques-uns d'entre eux, comme des pics de BPC, ce qui a entraîné des résultats élevés pour EC-2. (Ce laboratoire a mentionné dans son rapport que le dosage lui avait posé des problèmes et que le début du chromatogramme n'avait pas correspondu à ses étalons de BPC.)

On a aussi calculé la précision intralaboratoire des analyses de sédiments à partir des résultats obtenus pour les échantillons dédoublés EC-1 et EC-2. À cause du nombre limité de dosages répétés, ces calculs n'ont qu'une valeur semi-quantitative. Comme prévu, la précision intralaboratoire est en général bien meilleure que la précision interlaboratoires. Dans les quelques laboratoires (n^{os} 31, 53 et 105) dont les deux résultats pour l'un ou l'autre des échantillons dédoublés EC-1 ou EC-2 sont passablement différents, la précision intralaboratoire n'est pas très bonne. Les résultats de l'analyse répétée des échantillons EC-1 et EC-2 ont été mis en graphique dans les figures 1 et 2, respectivement. La précision intralaboratoire est d'excellente à très bonne lorsque les points tombent sur la diagonale, ou très près de cette ligne. Les points éloignés de la diagonale indiquent des erreurs aléatoires ou des résultats imprécis de l'analyse répétée. Plus les points sont distants de la ligne, moins la précision intralaboratoire est bonne.

Le tableau 7 présente les pourcentages calculés de récupération pour l'échantillon de référence EC-1 ainsi que la valeur moyenne et la précision interlaboratoires pour l'ampoule A. Tel que déjà mentionné, le C.V. interlaboratoires pour l'ampoule A (17,4 %) est bien supérieur à celui pour l'ampoule B (12,0 %), ce qui veut dire que l'analyse quantitative des échantillons naturels a été moins précise que celle des étalons de BPC. Comme l'ampoule A se compose d'un extrait de EC-1 dilué 1:3, le rapport entre les résultats intralaboratoires moyens pour EC-1 et ceux pour l'ampoule A devrait être de 3; on obtient alors les pourcentages de récupération en divisant par 3 les rapports ainsi calculés. Ces pourcentages sont donc, pour chaque laboratoire, l'expression la plus rigoureuse de la récupération dans un échantillon réel parce que les biais intralaboratoires possibles s'annulent. Si on rejette les résultats

Tableau 7. Pourcentage de récupération pour l'échantillon de sédiments EC-1

Numéro du laboratoire	Moyenne intralaboratoire pour EC-1 (mg/kg)	Ampoule A (mg/kg)	Rapport	% de récupération
1	2,183	0,909	2,40	80,0
2	1,52	0,740	2,05	68,3
4	2,7	1,035	2,61	87,0
8	1,96	0,864	2,27	75,7
10	1,55	0,780	1,99	66,3
14	1,67	0,667	2,50	83,3
17	2,175	0,712	3,05	101,7
31	3,283	0,706	4,65	155,0
43	0,07	0,290 R	0,24	8,0 R
44	2,375	0,768	3,09	103,0
53	1,148	0,762	1,51	50,3
69	1,72	1,700 R	1,01	33,7
71	1,12	0,990	1,13	37,7
104	0,332	0,301 R	1,10	36,7
105	2,55	0,553	4,61	153,7
Valeur théorique			3,00	
Variation		0,290-1,700		8,0-155,0
Moyenne*		0,791 (n = 12)		80,9 (n = 14)
Écart type		0,127		38,4
Coefficient de variation (%)		17,4		47,4

*Calculée après rejet des valeurs aberrantes.

Tableau 8. Procédés analytiques (extraction et purification)

Numéro du laboratoire	Quantité d'eau	Extraction	Solvant	Purification
1	30 %	ultrasons	100 mL, acétone/hexane (trois fois)	c,h
2	37 %	ultrasons	100 mL, acétone/hexane 1:1 (trois fois)	a,b,d
4	non mentionnée	secoueur	acétonitrile	a,b,d
8	non mentionnée	homogénéisateur	300 mL, acétonitrile/eau	a,d
10	néant	Soxhlet	130 mL, acétone/hexane 9:1	a,d,i,j
14	33 %	secoueur	300 mL, acétone/hexane	b,d
17	2 mL	ultrasons	100 mL, acétone/hexane 1:1 (trois fois)	a,b,d
31	néant	secoueur	20 mL, hexane	d,g
43	10 %	Soxhlet	150 mL, acétone/hexane 1:1	b,d
44	néant	ultrasons	10 mL, acétone (une fois)	g
53	29 %	Soxhlet	150 mL, acétone/hexane 1:1 (une fois)	b,d
69	néant	agitateur	50 mL, acétonitrile (deux fois)	a,b,d
71	25 %	secoueur	10 mL/g, acétone/hexane 1:1	a,c,d,e
104	néant	ultrasons	130 mL, acétone/hexane 1:1	a,d
105	25 %	mélangeur, bain aux ultrasons	100 mL, méthanol/ dichlorométhane 1:1 (deux fois)	a,d,f

Méthodes de purification: a - partage liquide-liquide
 b - mercure
 c - cuivre activé
 d - Florisil
 e - colonne de charbon
 f - nitrate d'argent sur alumine
 g - chromatographie par filtration sur gel
 h - gel de silice
 i - anhydride chromique/acide acétique
 j - hydroxyde de potassium/éthanol

Tableau 9. Procédés analytiques (appareillage et méthodes de dosage)

Numéro du laboratoire	Nom de commerce du chromatographe	Type de colonne et température	Méthode de dosage	Injection de l'échantillon	Étalon
1	Tracor 220	OV-101 3 % et OV-17 1,5 % + QF-1A, 200°C	Webb-McCall	automatique	a
2	Tracor 222	OV-101 3 %, 195°C	Webb-McCall	manuelle	b
4	HP 5840	SP-2100 5 %, 145 à 230°C	aire totale d'au moins 5 pics	manuelle	b
8	HP 5739	SE-30 4 % + OV-210 6 %, 200°C	Webb-McCall	manuelle	c
10	HP 5700	SP-2100 3 %, 190°C	Webb-McCall	automatique	b
14	Tracor MT 222	OV-101 3 %, 210°C	Webb-McCall	manuelle	a
17	HP 5713	OV-101 3 %, 192°C	Webb-McCall	automatique	a
31	Tracor 220	SP-2100 3 %, 200°C	aire totale	manuelle	d
43	HP 5710	SP-2100, capillaire	aucun détail signalé	manuelle	a,e
44	HP 5700	SE-30 2 %, + QF-1 4 %, 210°C	hauteur totale des pics	manuelle	b,f
53	Tracor 560	OV-1 3 %, 200°C	hauteur totale des pics	manuelle	a
69	HP 5713	OV-17 3 %, 220°C	Webb-McCall	automatique	g
71	Tracor 222	OV-17 1,5 % + OV-210 2 %, 180°C	hauteur de 3 pics sélectionnés	manuelle	b,f
104	HP 7520	OV-17 1,5 % + OV-210 1,95 %, 188°C	aire de 4 pics sélectionnés	manuelle	e
105	Tracor 550	OV-101 2 % + QF-1 3 %, 185°C	aire totale	manuelle	a

Étalons employés pour le dosage: a - mélange 1:1:1 des Aroclors 1242, 1254 et 1260, ou dans d'autres proportions
 b - mélange 1:1:1 des Aroclors 1248, 1254 et 1260, ou dans d'autres proportions
 c - Aroclors 1221, 1242, 1254 et 1260
 d - Arochlor 1260
 e - mélange 1:1 des Aroclors 1254 et 1260
 f - mélange 1:1 des Aroclors 1248 et 1254
 g - Aroclors 1242, 1254 et 1260

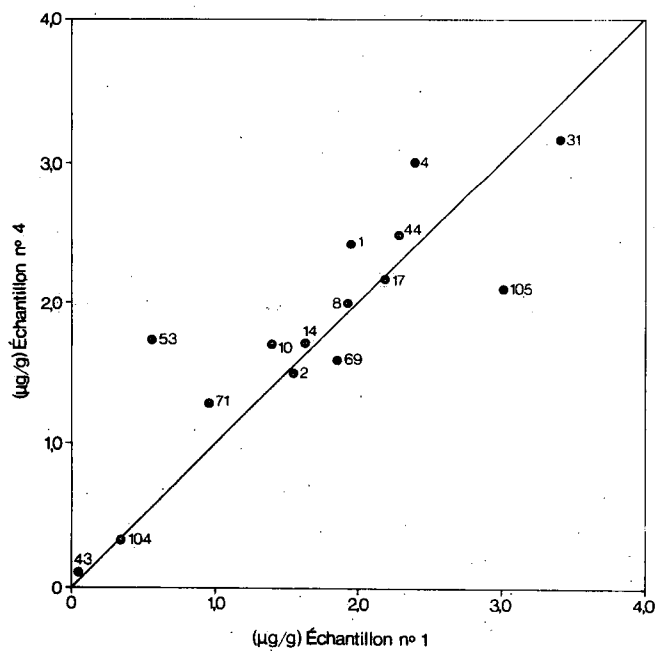


Figure 1. Graphique des résultats combinés de l'analyse de l'échantillon dédoublé EC-1.

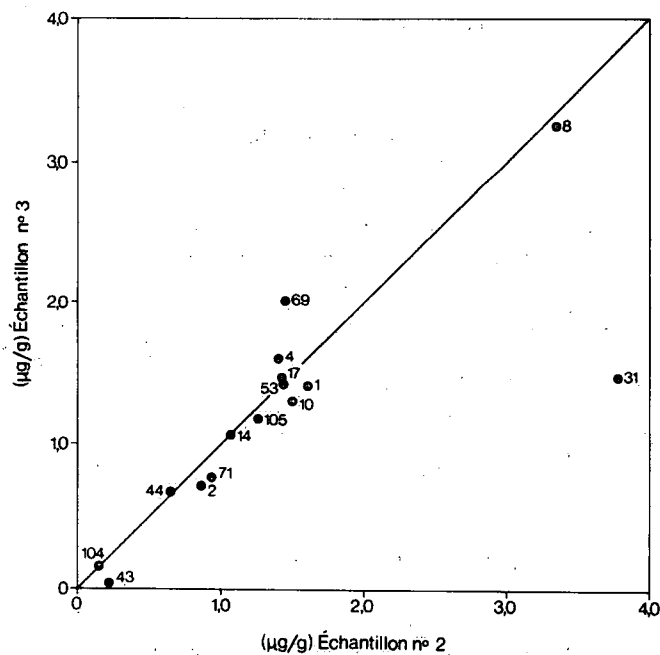


Figure 2. Graphique des résultats combinés de l'analyse de l'échantillon dédoublé EC-2.

aberrants soumis par un des participants, la récupération moyenne pour EC-1 est de 80,9 % et le C.V. interlaboratoires est très élevé, soit de 47,4 %. Dans deux cas (laboratoires n^{os} 31 et 105), la récupération a été supérieure à 150 %, et dans quatre autres cas (laboratoires n^{os} 53, 69,71 et 104), elle a été de 50 % ou moins.

Les procédés analytiques employés par les participants sont présentés aux tableaux 8 et 9. Comme elles l'ont fait dans l'étude n^o 25, les méthodes utilisées par les divers participants diffèrent beaucoup. On n'a pas essayé d'établir une corrélation entre les résultats et les méthodes analytiques parce que l'extraction, la purification et le dosage comportaient trop de variables.

CONCLUSIONS

Dans la présente étude, la qualité des résultats du dosage des BPC varie beaucoup. Pour les laboratoires les plus comparables, la précision interlaboratoires est d'environ 30 % en ce qui a trait aux échantillons de sédiments naturels pollués. Elle est supérieure de façon significative (moins bonne) à celle de l'étude n^o 25 pour les sédiments contenant des ajouts, ce qui veut dire qu'en général les analyses d'échantillons réels sont moins fiables. La récupération moyenne des BPC dans les échantillons de sédiments naturels est d'environ 80 %, et il est désappointant de constater un écart type interlaboratoires élevé d'environ 40 %. La qualité des résultats de la récupération mise à part, le dosage des mélanges de BPC, en particulier dans les extraits d'échantillons naturels, reste une source importante d'erreurs.

RECOMMANDATIONS

L'emploi périodique d'échantillons de sédiments de référence comme EC-1 et EC-2 pour effectuer des études du contrôle de la qualité intralaboratoire et interlaboratoires devrait, à long terme, aider à améliorer la qualité des données. Le fait d'inclure ces échantillons naturels élimine le danger de se fonder sur les résultats d'études du contrôle de la qualité faites avec des échantillons contenant des ajouts pour juger de la qualité des analyses d'échantillons réels.

REMERCIEMENTS

Les auteurs tiennent à remercier les laboratoires énumérés dans l'Annexe de leur coopération et de leur patience.

RÉFÉRENCES

- Aspila, K.I. 1980. Interlaboratory quality control study No. 30. PCBs in sediments and ampoules. Rapport de: International Joint Commission Data Quality Work Group of the Water Quality Programs Committee, 100, ave. Ouellette, Windsor (Ontario) N9A 6T3.
- Chau, A.S.Y. et H.B. Lee. 1980. Analytical reference materials, III. Preparation and homogeneity test of large quantities of wet and dry sediment reference materials for long-term polychlorinated biphenyl quality control studies. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* 63: 947.
- Lee, H.B. et A.S.Y. Chau. 1981. Étude interlaboratoires nationale n^o 25 du contrôle de la qualité. Les BPC dans les sédiments humides. Étude n^o 71, Série des rapports généraux, Institut national de recherches sur les eaux, Direction générale des eaux intérieures, Burlington (Ontario).
- Youden, W.J. et E.H. Steiner. 1975. *Statistical Manual of Association of Official Analytical Chemists*. Publié par: Assoc. Off. Anal. Chem., P.O. Box 540, Benjamin Franklin Station, Washington, D.C. 20044.

D'AUTRES PUBLICATIONS DE LA SÉRIE DES RAPPORTS GÉNÉRAUX TRAITANT DES ÉTUDES INTERLABORATOIRES

- Traversy, W.J. et R.W. Wales. 1970. Interlaboratory quality control study No. 1: calcium, total hardness, sodium and potassium. *Report Series No. 12*, Direction des eaux intérieures, Ministère de l'Environnement, Ottawa.
- Wales, R.W. et W.J. Traversy. 1972. Interlaboratory quality control study No. 2: total phosphate, organic nitrogen, nitrate nitrogen and organic carbon. *Report Series No. 19*, Direction des eaux intérieures, Ministère de l'Environnement, Ottawa.
- Wales, R.W. et D.J. McGirr. 1973. Interlaboratory quality control study No. 3: copper, chromium, lead, manganese and zinc. *Report Series No. 21*, Direction générale des eaux intérieures, Ministère de l'Environnement, Burlington (Ontario).
- McGirr, D.J. et R.W. Wales. 1973. Interlaboratory quality control study No. 4: arsenic, cadmium, cobalt, mercury and nickel. *Report Series No. 25*, Direction générale des eaux intérieures, Ministère de l'Environnement, Burlington (Ontario).
- Wales, R.W. et D.J. McGirr. 1973. Interlaboratory quality control study No. 5: chromium, iron, molybdenum and vanadium. *Report Series No. 26*, Direction générale des eaux intérieures, Ministère de l'Environnement, Burlington (Ontario).
- McGirr, D.J. 1974. Interlaboratory quality control study No. 6: specific conductance, pH, colour and residue. *Report Series No. 28*, Direction générale des eaux intérieures, Ministère de l'Environnement, Burlington (Ontario).

- McGirr, D.J. et R.W. Wales. 1974. Interlaboratory quality control study No. 7: major cations and anions. *Report Series No. 30*, Direction générale des eaux intérieures, Ministère de l'Environnement, Burlington (Ontario).
- McGirr, D.J. et R.W. Wales. 1975. Interlaboratory quality control study No. 9: copper, cadmium, aluminum, strontium and mercury. *Report Series No. 34*, Direction générale des eaux intérieures, Ministère de l'Environnement, Burlington (Ontario).
- McGirr, D.J. 1975. Interlaboratory quality control study No. 10: turbidity and filterable and nonfilterable residue. *Report Series No. 37*, Direction générale des eaux intérieures, Ministère de l'Environnement, Burlington (Ontario).
- McGirr, D.J. et J. Carron. Interlaboratory quality control study No. 11: boron, fluoride and silica. Direction générale des eaux intérieures, Ministère de l'Environnement, Burlington (Ontario). Rapport non publié.
- Carron, J.M. et K.I. Aspila. 1976. Interlaboratory quality control studies Nos. 12 and 13: aluminum, cadmium, chromium, cobalt, copper, lead, iron, manganese, nickel and zinc. *Report Series No. 44*, Direction générale des eaux intérieures, Ministère de l'Environnement, Burlington (Ontario).
- Carron, J.M. et K.I. Aspila. 1978. Interlaboratory quality control study No. 14. Major ions: calcium, magnesium, sodium, potassium, hardness, alkalinity, chloride, sulphate and nitrate. *Report Series No. 51*, Direction générale des eaux intérieures, Pêches et Environnement Canada, Burlington (Ontario).
- Aspila, K.I. et J.M. Carron. 1978. Interlaboratory quality control study No. 15: total phosphorus in natural waters. *Report Series No. 52*, Direction générale des eaux intérieures, Pêches et Environnement Canada, Burlington (Ontario).
- Aspila, K.I. et J.M. Carron. 1978. Interlaboratory quality control study No. 16: total mercury in natural waters. *Report Series No. 53*, Direction générale des eaux intérieures, Pêches et Environnement Canada, Burlington (Ontario).
- Aspila, K.I. et J.M. Carron. Interlaboratory quality control studies Nos. 17 and 20: PCBs in standards and sediment extracts. Direction générale des eaux intérieures, Environnement Canada, Burlington (Ontario). Rapport non publié.
- Aspila, K.I. et J.M. Carron. 1979. Interlaboratory quality control study No. 18: total mercury in sediments. *Report Series No. 61*, Direction générale des eaux intérieures, Environnement Canada, Burlington (Ontario).
- Aspila, K.I. et J.M. Carron. 1979. Interlaboratory quality control study No. 19: total mercury in water, low-level concentrations. *Report Series No. 62*, Direction générale des eaux intérieures, Environnement Canada, Burlington (Ontario).
- Aspila, K.I. Interlaboratory quality control study No. 21: cobalt, copper, iron, nickel, lead and zinc in water. Direction générale des eaux intérieures, Environnement Canada, Burlington (Ontario). Rapport non publié.
- Agemian, H. et A.S.Y. Chau. 1980. Étude interlaboratoires n° 24 de contrôle de la qualité: analyse de huit herbicides acides dans des échantillons d'eaux douces. *Étude n° 67, Série des rapports généraux*, Direction générale des eaux intérieures, Environnement Canada, Burlington (Ontario).
- Lee, H.B. et A.S.Y. Chau. Étude interlaboratoires nationale de contrôle de la qualité n° 25: les BPC dans les sédiments humides. *Étude n° 71, Série des rapports généraux*, Direction générale des eaux intérieures, Environnement Canada, Burlington (Ontario).
- Cheam, V. et K.I. Aspila. 1980 Étude interlaboratoires de contrôle de la qualité n° 26: l'arsenic et le sélénium dans l'eau. *Étude n° 68, Série des rapports généraux*, Direction générale des eaux intérieures, Environnement Canada, Burlington (Ontario).

ÉTUDES INTERLABORATOIRES EN PRÉPARATION

- Aspila, K.I. Interlaboratory quality control study No. 22: mercury in analytical reference sediment WQB-1.
- Aspila, K.I. Interlaboratory quality control study No. 23: metals in analytical reference sediment WQB-2.
- Aspila, K.I. et H. Agemian. Étude interlaboratoires nationale de contrôle de la qualité n° 28: l'arsenic et le sélénium dans les sols et les sédiments.
- Cheam, V. et A.S.Y. Chau. Études interlaboratoires nationale de contrôle de la qualité n°s 29 et 30: les ions principaux dans l'eau.

ANNEXE

LISTE DES PARTICIPANTS

Environnement Canada,

Service de la conservation de l'environnement

Région de l'Atlantique, Laboratoire d'analyse organique, Moncton (Nouveau-Brunswick)

Région de l'Ontario, Laboratoire d'analyse organique, Burlington (Ontario)

Région du Pacifique, Laboratoire de la Direction de la qualité des eaux, Vancouver (Colombie-Britannique)

Région de l'Ouest, Laboratoire de la Direction de la qualité des eaux, Calgary (Alberta)

Environnement Canada,

Service de la protection de l'environnement

Région de l'Atlantique, Direction de l'air et des eaux, Halifax (Nouvelle-Écosse)

Pêches et Océans Canada

Institut des eaux douces, Groupe de chimie analytique, Winnipeg (Manitoba)

Institut des eaux douces, Direction des services à l'industrie, Winnipeg (Manitoba)

Laboratoires provinciaux

Ministère de l'Agriculture du Québec, Laboratoire d'analyses et d'expertises alimentaires, Ste-Foy

Ministère de l'Agriculture de l'Alberta, Direction des laboratoires d'analyses alimentaires (Food Laboratory Services Branch), Edmonton

Ministère de l'Environnement de l'Alberta, Laboratoire anti-pollution (Pollution Control Laboratory), Edmonton

Ministères des Mines, des Ressources et de la Gestion de l'environnement du Manitoba, Winnipeg

Ministère de l'Agriculture et de l'Alimentation de l'Ontario, Laboratoire provincial d'épreuves des pesticides résiduels (Provincial Pesticide Residue Testing Laboratory), Guelph

Laboratoires privés

B.C. Research, Vancouver (Colombie-Britannique)

Enviroclean Ltd., London (Ontario)

Nova Labs, Lachine (Québec)

Environment Canada Library, Burlington



3 9055 1017 2665 0